

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-032782

(43)Date of publication of application : 09.02.1993

(51)Int.Cl.

C08G 75/20

C08G 75/02

(21)Application number : 03-193158

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 01.08.1991

(72)Inventor : HAYAKAWA HITOSHI
MATSUKI KOICHIRO
KAWABATA TAKAHIRO
NOTO YOSHIFUMI

(54) PRODUCTION OF AROMATIC SULFIDE/SULFONE POLYMER

(57)Abstract:

PURPOSE: To economically obtain the subject new amorphous polymer excellent in heat resistance, flame retardancy, mechanical characteristics, etc., by reacting a dihalodiphenyl sulfone with a sulfidizing agent and then reacting the resultant reaction product with a specific dihalo aromatic compound.

CONSTITUTION: (A) A dihalodiphenyl sulfone (preferably a 4,4'-dihaloeno derivative such as 4,4'-dichlorodiphenyl sulfone) in an amount of 0.45-0.53mol based on 1mol sulfur in (B) a sulfidizing agent (preferably sodium sulfide pentahydrate, etc.) is initially reacted with the component (B) in an organic solvent (preferably N-methylpyrrolidone, etc.). The resultant reaction product is then reacted with (C) a dihalo aromatic compound (preferably p-dichlorobenzene, etc.) which is a dihalobenzene or a dihalonaphthalene capable of containing a substituent group to afford the objective polymer having units expressed by the formula (-Ar- is phenylene or naphthalene capable of containing a substituent group; -ϕ- is p-phenylene).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.08.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3132580

[Date of registration] 24.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-32782

(43)公開日 平成5年(1993)2月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08G 75/20	NTV	7167-4J		
75/02	NTX	7167-4J		

審査請求 未請求 請求項の数8(全9頁)

(21)出願番号	特願平3-193158	(71)出願人	000002886 大日本インキ化学工業株式会社 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(22)出願日	平成3年(1991)8月1日	(72)発明者	早川 均 千葉県佐倉市六崎JR佐倉駅南区画整理地 21街区-1、A-308
		(72)発明者	松木 光一郎 千葉県佐倉市六崎1550-2、3-304
		(72)発明者	川端 隆広 千葉県佐倉市六崎JR佐倉駅南区画整理地 21街区-1、A-306
		(72)発明者	能登 好文 埼玉県浦和市三室2982-1
		(74)代理人	弁理士 高橋 勝利

(54)【発明の名称】 芳香族スルフィド／スルホン重合体の製造法

(57)【要約】

【目的】耐熱性、難燃性、機械的特性に優れ、成形性が良いなどバランスのとれた新規な非晶性の芳香族スルフィド／スルホン重合体について、品質の安定したものを経済的に生産する方法を提供する。

【構成】有機溶媒中で、4，4-ジハロジフェニルスルホン(A)とスルフィド化剤(B)例えば $\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ を、該(B)中の硫黄1モル当たり(A)を0.45～0.53モルの範囲で反応させ、次いでこれにジハロ芳香族化合物(C)例えばジクロロベンゼンを加えて反応させてなる、一般式 $[-\text{S}-\text{Ar}-\text{S}-\phi-\text{SO}_2-\phi-]$ (但し、 $-\text{Ar}-$ は芳香族残基、 $-\phi-$ はp-フェニレン基を示す)で示される繰り返し単位を90%以上有する芳香族スルフィド／スルホン重合体の製造法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】有機溶媒中で、ジハロジフェニルスルホン(A)とスルフィド化剤(B)を該スルフィド化剤(B)の硫黄1モル当たりジハロジフェニルスルホン(A)を0.45~0.53モルの範囲で反応させ、その後、これに置換基を有してもよいジハロベンゼンまたは同ジハロナフタリンのジハロ芳香族化合物(C)をジハロジフェニルスルホン(A)とジハロ芳香族化合物(C)を反応させることを特徴とする

一般式

$[-S-Ar-S-\phi-SO_2-\phi-]$ (但し、 $-Ar-$ は置換基を有してもよいフェニレン基または同ナフタレン基を、 $-\phi-$ はp-フェニレン基を示す。)で示される繰り返し構造単位を有する芳香族スルフィド/スルホン重合体の製造法。

【請求項2】スルフィド化剤(B)が、硫化アルカリ金属化合物及び(または)水硫化アルカリ金属化合物と水酸化アルカリ金属化合物との併用である請求項1記載の芳香族スルフィド/スルホン重合体の製造法。

【請求項3】スルフィド化剤(B)の硫黄1モル当たり、ジハロジフェニルスルホン(A)とジハロ芳香族化合物(C)に合計量を0.9~1.1モルの範囲とする請求項1記載の芳香族スルフィド/スルホン重合体の製造法。

【請求項4】前記有機溶媒が非プロトン性極性溶媒である請求項1記載の芳香族スルフィド/スルホン重合体の製造法。

【請求項5】ジハロジフェニルスルホン(A)とスルフィド化剤(B)との反応を反応系内の水分量がスルフィド化剤(B)の硫黄1モルに対して2~10モルの範囲で行い、系内の水を除いた後にジハロ芳香族化合物(C)との反応を行う請求項1記載の芳香族スルフィド/スルホン重合体の製造法。

【請求項6】ジハロジフェニルスルホン(A)が4,4'-ジクロロジフェニルスルホンである請求項1記載の芳香族スルフィド/スルホン重合体の製造法。

【請求項7】前記ジハロ芳香族化合物(C)がp-ジクロロベンゼンである請求項1記載の芳香族スルフィド/スルホン重合体の製造法。

【請求項8】前記ジハロ芳香族化合物(C)がp-ジブロモベンゼンである請求項1記載の芳香族スルフィド/スルホン重合体の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は芳香族スルフィド/スルホン重合体の製造法に関するものである。さらに詳しくいえば、本発明はチオエーテル基およびスルホン基を介してアリーレン基が結合されている、一般式 $[-S-Ar-S-\phi-SO_2-\phi-]$ (但し、 $-Ar-$ は置換基を有してもよいフェニレン基または同ナフタレン基

を、 $-\phi-$ はp-フェニレン基を示す。)で示される繰り返し構造単位を有する、耐熱性、難燃性、機械的性質に優れた新規な非晶性ポリマーである芳香族スルフィド/スルホン重合体の製造法に関するものである。

【0002】本発明の製造法により得られる芳香族スルフィド/スルホン重合体は、射出成形、圧縮成形、押出成形などの成形法により各種形状の成形品を与えることができ、電気・電子部品、自動車部品、あるいは建築、土木分野、航空、宇宙、海洋分野などの各種部品、あるいは塗装、塗料用に利用される。

【0003】

【従来の技術】近年、広範な種類の高分子材料が開発されており、中でも高い耐熱性を有する種々のエンジニアリングプラスチックが注目されている。

【0004】例えばポリカーボネート、ポリアリレートやポリスルホンなどの非晶性エンジニアリングプラスチックはその高い耐衝撃性や耐熱性により多様な用途に用いられている。しかし、これらの樹脂は難燃性に劣るため、自動車、電気・電子関係部品で特に難燃性が要求される部分では使用できない。また、一般用途の高分子材料においても難燃性は要求されつつある特性である。

【0005】比較的高い難燃性を有する非晶性エンジニアリングプラスチックとして $[-S-\phi-SO_2-\phi-]$ (但し、 $-\phi-$ はp-フェニレン基を示す。)で示される繰り返し単位を有するポリフェニレンスルフィドスルホン(以後、PPSSと略す)が特昭53-25880号公報等に開示されている。この樹脂は150℃~200℃付近の比較的高温での機械的特性、電気的特性などに優れており、高性能エンジニアリングプラスチックとして注目されてきた。しかしながらこの樹脂は高温流動性が悪く、成形性に難点があった。

【0006】また、下記 $[-S-\phi-]$ (但し、 $-\phi-$ は前記と同じ。)の繰り返し単位を有する結晶性のポリマーであるポリフェニレンスルフィド(以後、PPSと略す)は、ガラス転移温度Tg(80~90℃)以上で弾性率が著しく低下する欠点があった。

【0007】PPSとPPSSとのランダム共重合体やブロック共重合体(特開昭63-13066号公報)についても既に公知であるが、ランダム共重合体の場合は、得られる重合物の特性にばらつきが非常に大きく、ばらつきを小さくすることが非常に困難であり、ブロック共重合体の場合も、PPSのガラス転移温度Tg(80~90℃)以上で弾性率が著しく低下し、軟化するという問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は上記のごとき従来の高分子材料の欠点を解決して、耐熱性、難燃性、機械的特性に優れ、成形性が良いなどバランスのとれた新規な非晶性エンジニアリングプラスチックである芳香族スルフィド/スルホン重合体を製造する方法を

提供することにある。

【0009】さらに本発明の目的は各種部品等の射出成形やフィルム、繊維等の押出成形に用いる、品質の安定した芳香族スルフィド／スルホン重合体を比較的安価な原料から経済的に製造する方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者らは高分子材料の難燃性、耐熱性、機械的特性、高温流動性などの特性と高分子の一次構造との関係について鋭意検討を重ねた結果、前記した一般式 $[-S-Ar-S-\phi-SO_2-\phi-]$ (但し、 $-Ar-$ 、 $-\phi-$ は前記に同じ。) で示される繰り返し構造を有する芳香族スルフィド／スルホン重合体がこれらの特性を満足し得る可能性を有していることを見いだした。

【0011】さらに研究を進め、芳香族ジチオールとジハロジフェニルスルホンとの反応により、この芳香族スルフィド／スルホン重合体を合成したところ、前記目的を達成しうるものであった。しかし、この方法における原料の芳香族ジチオールは、例えば $HS-\phi-S-S-\phi-SH$ の如きジスルフィドを形成し易くて不安定であること、純度の高いものを工業的に生産することが極めて困難であること、また高価であることから品質の安定した芳香族スルフィド／スルホン重合体を工業的に、しかも経済的に供給するに適当な方法ではなかった。

【0012】これらの課題を解決するために、本発明者らは更に研究を進めていった結果、ジハロジフェニルスルホンを出発原料とすること、そしてこれに限られた量のスルフィド化剤を反応させ、次いでジハロ芳香族化合物を反応させると前記課題が一挙に解決でき、目的とする芳香族スルフィド／スルホン重合体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明の要旨は、以下のとおりである。

【0013】即ち、有機溶媒中で、ジハロジフェニルスルホン(A)とスルフィド化剤(B)を該スルフィド化剤(B)の硫黄1モル当たりジハロジフェニルスルホン(A)を0.45~0.53モルの範囲で反応させ、その後、これに置換基を有してもよいジハロベンゼンまたは同ジハロナフタリンのジハロ芳香族化合物(C)をジハロジフェニルスルホン(A)とジハロ芳香族化合物(C)を反応させることを特徴とする

一般式

$[-S-Ar-S-\phi-SO_2-\phi-]$ (但し、 $-Ar-$ は置換基を有してもよいフェニレン基または同ナフタレン基を、 $-\phi-$ はp-フェニレン基を示す。) で示される繰り返し構造単位を有する芳香族スルフィド／スルホン重合体の製造法にある。

【0014】かくして、本発明によれば、難燃性、耐熱性、機械的特性、高温流動性などの特性に優れた、射出成形やフィルム、繊維等の押出成形、塗料等に用いる

芳香族スルフィド／スルホン重合体を、工業的に品質の安定したものを、経済的に得ることができる。

【0015】以下、本発明の構成要素について詳述する。

【0016】

【構成】

(重合体の製造)

【0017】スルフィド化剤

本発明方法におけるジハロジフェニルスルホンとスルフィド化剤との反応(ジハロジフェニルスルホンのジメルカプト化反応)では、ジメルカプトジフェニルスルホンのアルカリ金属塩が形成されるものと考えられるが、この反応の硫黄源及び脱ハロゲン化剤として機能するスルフィド化剤としては、アルカリ金属硫化物及び(または)水硫化アルカリ金属化合物と水酸化アルカリ金属化合物との併用とが挙げられる。

【0018】アルカリ金属硫化物としては、ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の硫化物が好ましい。なかでも、ハンドリングのしやすさや安定性の点からナトリウムの硫化物が特に好ましい。

【0019】硫化ナトリウムの場合には結合水もしくは結晶水を有しているものが一般的に入手しやすく、9水塩、5水塩、3水塩などが安定で工業的に供給されている。ジハロジフェニルスルホンのジメルカプト化反応では系内にある程度の水が必要であるので、これらの結合水もしくは結晶水を有している硫化ナトリウムを用いることができる。純度の点からいえば9水塩が最も好ましいが、次段の重合工程前の脱水工程の所要時間等を考えると5水塩を用いることが好ましい。

【0020】無水の硫化ナトリウムを用いて水を加えて反応を行うことも可能であるが、本発明者らの知る限りでは実質的に無水のアルカリ金属硫化物については製造が難しく、過硫化物や酸化物等の不純物が多く含まれているものしか得られず、この為これを用いると、系内の不純物量が多くなり、副反応等が進行するため、あまり好ましくない。

【0021】本発明のジハロジフェニルスルホンのジメルカプト化反応(ジメルカプトジフェニルスルホンのアルカリ金属塩を形成すると考えられる)の硫黄源及び脱ハロゲン化剤として機能するスルフィド化剤は、反応系内もしくは系外での水硫化アルカリ金属化合物と水酸化アルカリ金属化合物との反応によっても得ることができる。

【0022】その原料となるもののひとつとして、アルカリ金属から選ばれた金属の水硫化物が使用される。ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の水硫化物が好ましい。なかでも、ハンドリングのしやすさや安定性の点からナトリウムの水硫化物が特に好ましい。

【0023】水硫化ナトリウムの場合には結合水もしくは結晶水を有しているものが一般的に入手しやすく、約

1. 5水塩のものが工業的に供給されている。

【0024】該水硫化アルカリ金属化合物と反応して硫化物を形成する原料となるものとしてはアルカリ金属から選ばれた金属の水酸化物が使用される。ナトリウム、カリウムなどのアルカリ金属の水酸化物が好ましい。なかでも、ハンドリングのしやすさや安定性の点からナトリウムの水酸化物が特に好ましい。

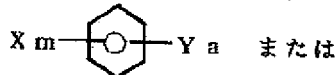
【0025】水酸化ナトリウムの場合には高純度のものが工業的に供給されている。

【0026】本反応で使用される水酸化アルカリ金属化合物の使用量は、使用される水硫化アルカリ金属化合物1モル当たり0.9~1.6モルの範囲であることが望ましい。0.9モル未満では過剰に残った水硫化アルカリ金属化合物による副反応が生じる。また、水硫化アルカリ金属化合物1モルあたり1.6モルを超える量を使用すると過剰に残った水酸化アルカリ金属化合物による副反応等により、後述する重合反応が阻害される。

【0027】ジハロジフェニルスルホン

本発明の1つのモノマーの原料となるジハロジフェニルスルホンにおいては、ベンゼン環に対するハロゲン原子の位置はどこでも合成可能であるがポリマーの結晶性等を考えるとカルボニル基とパラ位、つまり4, 4'-ハロゲノ体が好ましい。4, 4'-ジハロジフェニルスルホンの具体例としては4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、4, 4'-ジフルオロジフェニルスルホン、4-クロロ-4'-フルオロジフェニルスルホンなどが挙げられる。これらのジハロジフェニルスルホンは単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせて用いてもよい。

【0028】本反応で使用されるジハロジフェニルスルホンの量は、使用されるスルフィド化剤の硫黄1モル当



【0032】ここで上記X及びYの各置換基は下記の意味を持つ。

X: Cl, Br, I または F。特に、Cl 及び Br より成る群から選ばれたハロゲン。

【0033】Y: -R, -OR, -COOR, -COONa, -CN 及び -NO₂ (Rは、H、アルキル、シクロアルキル、アリール及びアラルキルより成る群から

選ばれたもの) より成る群から選ばれたもの。ここで、アルキル又はアルキル部分の炭素数は1~18の範囲であり、アリールまたはアリール部分の炭素数は6~18の範囲である。

【0034】m及びn: それぞれ2の整数。

a及びb: それぞれ $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 6$ の整数である。

【0035】上記一般式のジハロゲン置換基芳香族化合物の例として、次のようなものがある。

【0036】p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベン

ゼン、2, 5-ジクロロトルエン、p-ジブロムベンゼン、1, 4-ジクロロナフタリン、1-メトキシ-2, 5-ジクロロベンゼン、3, 5-ジクロロ安息香酸、2, 4-ジクロロ安息香酸、2, 5-ジクロロニトロベンゼン、2, 4-ジクロロニトロベンゼン、2, 4-ジクロロアニソール、など。なかでも、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、m-ジブロモベンゼンは特に好適に使用される。

【0029】ジハロ芳香族化合物

本発明の重合体の骨格を形成するもう一つの単量体に相当するジハロ芳香族化合物は、芳香族核と該核上の2ケのハロゲン置換基とを有するものである限り、そしてジメルカプトジフェニルスルホンのアルカリ金属塩との脱ハロゲン化/硫化反応を介して重合体化しうるものである限り、任意のものでありうる。従って、芳香族核は芳香族炭化水素のみからなる場合の外に、この脱ハロゲン化/硫化反応を阻害しない各種の置換基を有するものでありうる。具体的には、置換基を有してもよいジハロベンゼンまたは同ジハロナフタリンのジハロ芳香族化合物である。

【0030】より詳細には本発明において使用されるジハロ芳香族化合物の例には下式で示される化合物が包含される。

【0031】

【化1】

ゼン、2, 5-ジクロロトルエン、p-ジブロムベンゼン、1, 4-ジクロロナフタリン、1-メトキシ-2, 5-ジクロロベンゼン、3, 5-ジクロロ安息香酸、2, 4-ジクロロ安息香酸、2, 5-ジクロロニトロベンゼン、2, 4-ジクロロニトロベンゼン、2, 4-ジクロロアニソール、など。なかでも、p-ジクロロベンゼン、m-ジクロロベンゼン、p-ジブロモベンゼン、m-ジブロモベンゼンは特に好適に使用される。

【0037】ジハロ芳香族化合物の適当な選択組合せによって分枝をもった重合体や2種以上の異なる反応単位を含む共重合体を得ることもできる。

【0038】本発明で使用するジハロ芳香族化合物の使用量はジハロ芳香族化合物とジハロジフェニルスルホンの合計のモル数がスルフィド化剤の硫黄1モルあたり0.8~1.3モルの範囲が望ましく、特に0.95~1.1モルの範囲が高分子量のポリマーを得るのに好ましい。

【0039】なお、本発明によるスルフィド重合体は上記ジハロ芳香族化合物とジメルカプトジフェニルスルホンの重合体であるが、生成重合体の末端を形成させあるいは重合反応ないし分子量を調節するためにモノハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくともよい）を併用することも、分岐または架橋重合体を形成させるためにトリハロ以上のポリハロ化合物（必ずしも芳香族化合物でなくともよい）を併用することも可能である。これらのモノハロまたはポリハロ化合物が芳香族化合物である場合の具体例は、上記具体例のモノハロまたはポリハロ誘導体として当業者にとって自明であろう。具体的には、例えばジハロベンゼンに若干量のトリクロルベンゼンを組み合わせ使用すれば、分岐を持った重合体を得ることができる。

【0040】塩基

本発明の第2段目の重合反応工程で使用される塩基としてはアルカリ金属炭酸塩、水酸化化合物、重炭酸塩があげられる。これらとしては炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ルビジウム、炭酸セシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ルビジウム、炭酸水素セシウムが挙げられる。これらの塩は単独で用いてもよく、また2種以上を混合して用いてもよい。これらの中で特に炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムが好適である。

【0041】これらの使用量はジメルカプトジフェニルスルホンもしくはオリゴマー、ポリマーの反応末端である-SH基（-SNa基）の反応性を保持する程度の量が望ましい。

【0042】第1段目のジハロジフェニルスルホンのジメルカプト化反応で水酸化アルカリ金属化合物を過剰に使用した場合は第2段目でこれらの塩基を加えなくてもよい場合もある。

【0043】溶媒および水

本発明の反応に使用する溶媒はジハロジフェニルスルホンのジメルカプト化反応および重合反応の反応条件で分解して各反応を阻害する物質を生成するもの以外であればどのような溶媒でも使用できる。このような条件を満たす溶媒は一般的には活性水素を有しない有機溶媒、すなわちアプロチック溶媒である。活性水素を有する溶媒は、そのもの自身が重合反応を阻害したりあるいは活性水素が関与する反応によって生成したものが二次的に有害反応をひき起したりするおそれ大きい。

【0044】この溶媒は、少なくとも原料であるジハロジフェニルスルホン、ジハロ芳香族化合物及び S^{2-} を与えるスルフィド化剤を、また、反応中間体であるジメルカプトジフェニルスルホンのアルカリ金属塩を反応に必要な濃度に溶解することができる程度の溶解能を持つものであるべきである。従って、この溶媒は、窒素原子、酸素原子および（または）硫黄原子を有するもの、

すなわち非プロトン性極性溶媒であることが普通である。

【0045】この溶媒は原料であるジハロジフェニルスルホンやジハロ芳香族化合物と同様な脱ハロゲン化/硫化反応に関与しうるものでないことが望ましく。従って例えばハロ芳香族炭化水素ではないことが望ましい。

【0046】本発明の反応、特に、ジハロジフェニルスルホンのジメルカプト化反応では反応系内に水が存在することが望ましい。このため、使用する溶媒は、溶質としてのこの水が溶媒和しうるものであることが望ましい。

【0047】このような溶媒の具体的例を挙げれば、

(1) 有機アミド系溶媒、例えば、ヘキサメチルリン酸トリアミド（HMPA）、N-メチルピロリドン（NMP）、N-シクロヘキシルピロリドン（NCP）、テトラメチル尿素（TMU）、ジメチルホルムアミド（DMF）、ジメチルアセトアミド（DMA）など

(2) エーテル化ポリエチレングリコール、例えば、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル（重合度は2000程度まで、アルキル基は $C_1 \sim C_{20}$ 程度）など

(3) スルホキシド溶媒、例えば、テトラメチレンスルホキシド、ジメチレンスルホキシド（DMSO）その他、がある。

【0048】これらのうちでも、HMPAおよびNMP、NCPは、化学的安定性が高いので、特に好ましい。

【0049】使用するアプロチック溶媒の量は、重合に用いるスルフィド化剤の硫黄1モル当り0.1~10リットルの範囲内が望ましい。これより溶媒が過少であれば、反応系の粘度が高くなりすぎて均一な重合反応が阻まれて好ましくない。逆にこれより溶媒が過多であれば、得られた重合体の量に比して使用する溶媒量が膨大になり、経済的な見地から好ましくなく、また、反応速度の低下も生じる。

【0050】ジハロジフェニルスルホンのジメルカプト化反応に必要な水は、含水水硫化アルカリ金属化合物の結晶水もしくは結合水、水硫化アルカリ金属化合物と水酸化アルカリ金属化合物の反応で形成される水という形で反応系内に供給される。一般に、反応系内の水が多量であると反応系内圧力が上がって、特殊な装置等が必要となり、また、重合反応段階前の脱水工程が長時間化する。他方、反応系が全く無水の状態である場合も、実質的無水であるアルカリ金属硫化物による溶媒の分解などの副反応が若干併発するおそれがあり、また、ジハロジフェニルスルホンとスルフィド化剤との反応の際に生成すると考えられるジメルカプトジフェニルスルホンのアルカリ金属塩の安定化を考えても好ましくない。従って、この反応において溶媒和水として添加すべき水分の量は、反応系に加えられるスルフィド化剤の硫黄1モル当り1.0~10モルの水分量が特に好ましい。

【0051】(ジハロジフェニルスルホンのジメルカプト化反応) 本発明の第1段目の反応であるジハロジフェニルスルホンのジメルカプト化反応では、ジメルカプトジフェニルスルホンのアルカリ塩が形成されるものと考えられる。かかる反応は、上記のジハロジフェニルスルホン、スルフィド化剤、水及び反応溶媒からなる反応混合物を150~300℃の範囲の温度に加熱することによって進行する。温度が150℃より低温でも反応は起こるが、ジフェニルスルホンユニットがスルフィド結合で結合した2量体、3量体等のオリゴマーの生成が多くなるため、規則性の高いポリマーを得る為には好ましくない。逆に300℃より高温では異常反応が起こり、モノマーや溶媒の分解が活発になるおそれがあるので好ましくない。200~270℃の範囲が、目的のジメルカプトジフェニルスルホンを多く得ることができるので好ましい。

【0052】反応機構については詳細な検討を加えていないが、低温反応でオリゴマーの生成が優位であること等を考慮すると、おそらく、最初にオリゴマーが生成し、このスルフィド結合を形成している芳香族炭素をスルフィドアニオンが再度攻撃することによって目的のジメルカプトジフェニルスルホンが生成していくものと考えられる。このスルフィドアニオンの再攻撃が比較的高温を必要としていると考えられる。このため、この反応は最初を低温で行わせ、段階的にまたは連続的に昇温しながら行わせることもできる。

【0053】反応時間は低温でおこなう場合は長時間で、高温でおこなう場合は短時間でおこなう必要がある。200~270℃の範囲でおこなう場合、1時間から10時間の範囲の反応時間が好ましい。

【0054】この反応においては、(1) 反応装置に溶媒、ジハロジフェニルスルホン、硫化アルカリ金属化合物または、水硫化アルカリ金属化合物と水酸化アルカリ金属化合物を仕込み、反応装置中で十分に攪拌、混合し、それから昇温して反応温度で反応させる方法、

(2) 反応装置中に溶媒とジハロジフェニルスルホンを仕込み、反応装置中で十分に攪拌し、反応温度まで昇温した後、硫化アルカリ金属化合物または、水硫化アルカリ金属化合物と水酸化アルカリ金属化合物を固体もしくはスラリー(水もしくは溶媒による)で加え、反応させる方法、(3) 反応装置中に溶媒、硫化アルカリ金属化合物または、水硫化アルカリ金属化合物と水酸化アルカリ金属化合物を仕込み、反応装置中で十分に攪拌、混合し、それから反応温度まで昇温して、ジハロゲノジフェニルスルホンを固体もしくはスラリーで加え、反応させる方法、また、(4) 溶媒の有無に関係なく水硫化アルカリ金属化合物と水酸化アルカリ金属化合物を反応装置中で十分に攪拌、混合し(場合によっては加熱しても良い)、溶媒を加え、さらに十分に攪拌、混合しながら反応温度まで昇温した後にジハロゲノジフェニルスルホン

を加えて反応させる方法や、(5) 反応装置中に溶媒と水硫化アルカリ金属化合物を仕込み、攪拌、混合しながら、室温から150℃までのいずれかの温度で水酸化アルカリ金属化合物を水溶液または固体で加え、さらに十分に攪拌、混合しながら反応温度まで昇温した後にジハロジフェニルスルホンを加えて反応させる方法などがある。

【0055】反応の際における雰囲気は非酸化性雰囲気であることが望ましく、反応のスタート時に窒素、アルゴンなどの不活性ガスで系内を置換して置くことが好ましい。

【0056】(重合反応) 本発明の第2段目の反応である重合反応は第1段目のジハロジフェニルスルホンのジメルカプト化反応スラリーと第2のモノマーであるジハロ芳香族化合物を150~400℃の範囲の温度に加熱することによって進行する。この反応は初期段階で系内に水が存在すると反応が阻害されるため、第1段目のジハロジフェニルスルホンのジメルカプト化反応スラリーから水を化学的もしくは物理的な手法により除去することが望ましい。また、適当量の塩基の存在は、この重合反応の反応を促進する。

【0057】反応温度が150℃より低温でも重合は起こるが、分子量が伸びるに従って末端の反応性は低下する。逆に400℃より高温では異常反応が起こり、ポリマーや溶媒の分解が活発になるおそれがある。180~300℃の範囲が、高分子量の重合体を得ることができるので好ましい。この反応は最初を低温で行わせ、段階的にまたは連続的に昇温しながら行わせることもできる。

【0058】反応時間は低温でおこなう場合は長時間で、高温でおこなう場合は短時間でおこなう必要がある。180~300℃の範囲でおこなう場合、1時間から30時間の範囲の反応時間が好ましい。

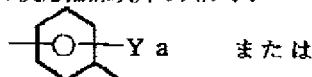
【0059】この反応においては、第1段目の反応が終了した後、冷却し、水酸化アルカリ金属化合物もしくはアルカリ金属炭酸塩を固体もしくはスラリー(溶媒または水)で添加し(第1段目の反応で水酸化アルカリ金属化合物を過剰に使用している場合は必要ない場合もある)、攪拌、混合し、昇温して系内の水を除去した後、さらに反応温度まで昇温して、第2のモノマーであるジハロ芳香族化合物を固体もしくはスラリーで加えて反応させる方法や、反応装置に溶媒、第2のモノマーであるジハロ芳香族化合物、水酸化アルカリ金属化合物もしくはアルカリ金属炭酸塩(第1段目の反応で水酸化アルカリ金属化合物を過剰に使用している場合は必要ない場合もある)を入れ、攪拌、混合し、反応温度まで昇温して、予め化学的もしくは物理的な方法で水を除去してあった第1段目のスラリーを加えて反応させる方法などがある。

【0060】この重合反応の際においても雰囲気は非酸

化性雰囲気であることが望ましく、反応のスタート時に窒素、アルゴンなどの不活性ガスで系内を置換して置くことが好ましい。

【0061】重合反応は、適当な末端停止剤、例えば単官能または多官能ハロゲン化物、具体的には塩化メチル、ヨウ化メチル、tert-ブチルクロリド、4, 4'-ジクロロジフェニルスルホン、p-ニトロクロロベンゼン、単量体である4, 4'-ジハロジフェニルスルホンなどを前記重合温度において反応系に添加することによって停止させることができる。これにより、末端に熱的に安定なアルキル基や芳香族ハロゲン基、芳香族基を有する重合体を得ることができる。

【0062】重合体の回収は、反応終了時にまず反応混合物を減圧下または常圧下で加熱して溶媒だけを留去し、ついで缶残留形物を水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄し、それから中和、水洗、濾別および乾燥することによって行うことができる。また、別法としては、反応終了後に反応混合物に水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素、芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素などの溶媒（使用した重合反応溶媒に可溶であり、かつ少なくとも生成重合体に対しては非溶媒であるもの）を沈降剤として添加して重合体を沈降させ、それを濾別、洗浄及び乾燥することによって行うこともできる。これらの場合の「洗浄」は、抽出の形で実施することができる。また、反応終了後、反応混合物に反応溶媒、もしくはそれと同等の低分子量重合体を溶解する、例えば反応溶媒以外のスルホン



【0069】但し、

Y: -R、-OR、-COOR、-COONa、-CN 及び -NO₂ (Rは、H、アルキル、シクロアルキル、アリール及びアラルキルより成る群から選ばれたもの) より成る群から選ばれたもの。ここで、アルキル又はアルキル部分の炭素数は1~18の範囲であり、アリールまたはアリール部分の炭素数は6~18の範囲である。

【0070】m及びn: それぞれ2の整数。

a及びb: それぞれ $0 \leq a \leq 4$ 、 $0 \leq b \leq 6$ の整数である。

【0071】で示される繰返し構造単位を90%以上有する芳香族スルフィド/スルホン重合体である。

【0072】本発明の製造法で得られる芳香族スルフィド/スルホン重合体のひとつであるポリ(チオー1, 4-フェニレンチオー1, 4-フェニレンスルホン-1, 4-フェニレン)は非晶性の熱可塑性樹脂であり、分子量に依存して約150℃から約175℃の範囲のガラス

系あるいはアミド系溶媒を加えて攪拌した後、濾別して低分子量重合体を除いた後、水、アセトン、メチルエチルケトン、アルコール類などの溶媒で1回または2回以上洗浄し、その後中和、水洗、濾別および乾燥をすることによっても行うことができる。

【0063】(生成重合体) 本発明の方法によって得られる重合体(粉末で得られることがふつうである)は極めて特殊な原料の芳香族ジチオールを用いる方法で得る芳香族スルフィド/スルホン重合体と同様な重合体を得ることができる。また、この方法で得られる重合体よりも高分子量の重合体も得ることが可能である。

【0064】かかる重合体は、

一般式

$[-S-Ar-S-\phi-SO_2-\phi-]$ (但し、-Ar-は置換基を有してもよいフェニレン基または同ナフタレン基を、-φ-はp-フェニレン基を示す。) で示される繰返し構造単位を90%以上有する芳香族スルフィド/スルホン重合体である。

【0065】より詳細には、

【0066】

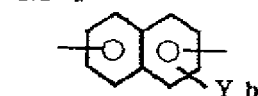
【化2】



【0067】式中、-Ar-は下記に示されるフェニレン基または同ナフタレン基である。

【0068】

【化3】



転移点(Tg)を示す。射出成形や押出成形を目的とした場合はその求められる耐衝撃性、曲げ強度などの機械的特性を満足させるためにTgが165℃以上である重合体を用いることが望ましい。しかし、この樹脂の優れた耐熱性、難燃性を生かした塗装・塗料用途等においてはTgが165℃未満の重合体でも十分に用いることができる。

【0073】本発明の製造法で得られる芳香族スルフィド/スルホン重合体は270℃で測定した溶融粘度(島津製作所製高下式フローテスターを用い、10kg荷重で、直径0.5mm-長さ2.5mmのノズルを使用して測定した。)が10から10⁵ポイズの範囲にあることが望ましい。

【0074】本発明の芳香族スルフィド/スルホン重合体は酸素存在下で加熱することにより熱架橋をおこす。この性質を利用し、低分子量重合体を合成し、熱架橋して分子量をあげて使用することもできる。また、高分子量重合体を使用する場合にこの熱架橋が妨げになるよう

ならば、亜鉛の酸化物、炭酸塩、水酸化化合物、元素周期律表ⅠⅡA族の水酸化化合物、酸化物、炭酸塩、芳香族カルボン酸塩などの熱安定性改良剤を加えて使用することもできる。

【0075】本発明の芳香族スルフィド/スルホン重合体は熱可塑性重合体の範疇に入るものであるから、熱可塑性重合体の適用可能な各種の改変が可能である。従って、たとえば、この芳香族スルフィド/スルホン重合体はカーボンブラック、炭酸カルシウム粉末、シリカ粉末、酸化チタン粉末等の粉末状充填材、または炭素繊維、ガラス繊維、アスベスト、ポリアラミド繊維などの繊維状充填材を充填して使用することができる。この芳香族スルフィド/スルホン重合体はまた、ポリアリーレンスルフィド、ポリアリーレンスルフィドケトン、ポリフェニレンフルフィドスルホン、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリスルホン、ポリアリーレン、ポリアセタール、ポリイミド、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ABSなどの合成樹脂の一種以上を混合して使用することもできる。

【0076】

【実施例】以下に、実施例をあげて本発明を更に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら制限されるものではない。

【0077】〈分析法〉重合体の元素分析はヘランズ社製CHNOラピッド（炭素、水素、酸素）と三菱化成製TSX-10（硫黄）を用いて測定した。

【0078】赤外吸収スペクトル（FT-IR）は日本分光製FT-IR 5Mを用いて拡散反射法（KBr+試料粉末）で測定した。シングルビームで測定しているため空気中の二酸化炭素に由来する 2350cm^{-1} のピークが現れている。

【0079】〈特性評価〉得られた重合体の溶融粘度は、ポリマー粉約2gを直径1.12cmの円筒状のタブレットにプレスし、島津製高化式フローテスターを用い、直径0.5mm、長さ2.5mmのノズルを使用して測定した（270℃、10kg荷重）。

【0080】ガラス転移点（Tg）はセイコー電子製DSC200を用い、試料量約5mg、昇温速度10℃/分という条件で測定した。

【0081】〈使用原料〉

1. スルフィド化剤の硫黄源

水硫化ナトリウム（以下NaSH）は三協化成（株）製品（NaSH 70.0%、Na₂S 3.4%含有）を使用。硫化ナトリウム（以下Na₂S）は和光純薬製の特級の9水塩（Na₂S・9H₂O）、三協化成製の5水塩（Na₂S・5H₂O）を使用した。

【0082】2. 水酸化ナトリウム

水酸化ナトリウム（以下NaOH）は日本曹達（株）製品（純度99.5%以上）を使用。

【0083】3. 溶媒

N-メチルピロリドン（以下NMP）は三菱化成（株）製品を使用。

【0084】4. ジハロジフェニルスルホン

4,4'-ジクロロジフェニルスルホン（以下DCDPS）は東京化成製を使用した。

【0085】5. 塩基

炭酸ナトリウム（以下Na₂CO₃）は和光純薬製を使用した。

【0086】6. ジハロ芳香族化合物

p-ジクロロベンゼン（以下p-DCB）は住友化学（株）製品を使用した。p-ジブロモベンゼン（以下p-DBB）は和光純薬製品を使用した。

【0087】7. 水

水道水を蒸留した後イオン交換を施したものをを使用した。

【0088】（合成例1）攪拌翼付き2リットルチタンライニングオートクレープにNa₂S・9H₂O 240.2g、DCDPS 143.6g、NMP 750gを仕込み、攪拌しながら系内を窒素で充分置換した後に昇温し、220℃で3時間反応させた。その後、120℃まで冷却し、系を開放し、窒素雰囲気下、NaOH 4.0gを40%水溶液として加え、加熱、昇温し、系内の水を留去した。200℃で系を再び閉じて、これにp-DBB 118.0gを150gのNMPに溶かした溶液を約20分かけて滴下した。200℃で2時間反応させた後、さらに昇温し、220℃で2時間反応させた。最後に240℃で塩化メチルを30分間吹き込み、反応を終了した。反応混合物を冷却した後、これを5リットルの水に注いでポリマーを沈澱させ、これを濾過した。得られたケーキを5リットルの水で1時間攪拌し、水洗した。これを繰り返し、最後に5リットルのアセトンで2回洗って、真空乾燥機で80℃で一晩乾燥させた。

【0089】収量165.8g（約93%）。Tg:170.0℃。溶融粘度は600ポイズ。元素分析値はC:60.5%、H:3.3%、O:9.1%、S:27.1%（計算値: C₁₈H₁₂O₂S₃としてC:60.67%、H:3.40%、O:8.99%、S:26.94%）であった。得られた化合物の赤外吸収スペクトルを図1に示す。

【0090】（合成例2）合成例1において、硫黄源としてNa₂S・9H₂Oの代わりにNa₂S・5H₂O 172.2gを用いた以外は、合成例1と同様にして重合体を得た。

【0091】収率は93%。Tg:168.0℃。溶融粘度は400ポイズであった。

【0092】（合成例3）合成例1において、硫黄源としてNa₂S・9H₂Oの代わりにNaSH 77.3gと35.3%NaOH水溶液 109.4g（NaOH 38.6g）を用いた以外は、合成例1と同様にして重合体を得た。

【0093】収率は92%。T_g:166.0℃。熔融粘度は350ポイズであった。

【0094】(合成例4) 合成例1において、ジハロ芳香族化合物としてp-DBBの代わりにp-DCB 73.5gを用い、反応条件を200℃で2時間、220℃で5時間とした以外は、合成例1と同様にして重合体を得た。

【0095】収率は97%。T_g:172.0℃。熔融粘度は1000ポイズであった。

【0096】

【発明の効果】本発明の方法によれば、比較的安価な原料を用いて、品質の安定した芳香族スルフィド/スルホン重合体を経済的に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】合成例1で得たポリ(チオー1, 4-フェニレンチオー1, 4-フェニレンスルホン-1, 4-フェニレン)の赤外吸収スペクトルを示す。

【図1】

